

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-074494

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 03-261301

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1991

(72)Inventor : YOSHINO AKIRA
MATSUZAKA EIJIRO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To heighten the capacity of a nonaqueous secondary battery by optimizing the apparent density of electrode active materials and the weight ratio of the electrode active materials to a current collector.

CONSTITUTION: In a nonaqueous secondary battery having a positive electrode, a negative electrode and electrolyte as fundamental component elements, the positive electrode active material is composite metal oxides composed mainly of Li and Co and the negative electrode active material is a carbonaceous material, and the following conditions (1) to (4) are met: (1) the apparent density of the positive electrode active material is within the range of 2.85 to 3.20g/cm³ (2) the weight ratio of the positive electrode active material to a metallic positive electrode current collector is 4 to 25; (3) the apparent density of the negative electrode active material is 0.95 to 1.18g/cm³; and (4) the weight ratio of the negative electrode active material to the metallic negative electrode current collector is 1.0 to 7.0.

● Excerpts from 05-074494 ("NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY") :
Claims 1 and 2

[Claim 1]

A non-aqueous secondary battery comprising: a positive electrode; a negative electrode; and an electrolyte as fundamental component, wherein the active material of said positive electrode is composite metal oxides composed mainly of Li and Co, and the active material of said negative electrode is a carbonaceous material, and the following conditions of (1) to (4) are met:

- (1) The apparent density of the positive electrode active material layer is within the range of 2.85 to 3.20 g/cm³;
- (2) The weight ratio of the positive electrode active material to the metallic positive electrode current collector is 4 to 25;
- (3) The apparent density of the negative electrode active material layer is 0.95 to 1.18 g/cm³; and
- (4) The weight ratio of the negative electrode active material to the metallic negative electrode current collector is 1.0 to 7.0.

[Claim 2]

The non-aqueous secondary battery in accordance with claim 1, wherein the weight ratio of the positive electrode active material to the negative electrode active material is 1.75 to 2.05, and the film thickness ratio of the positive electrode to the negative electrode including their respective current collectors is 0.6 to 0.9.

(51)Int.Cl.⁵識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H 0 1 M 10/40 Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数2（全 5 頁）

(21)出願番号	特願平3-261301	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)9月13日	(72)発明者	吉野 彰 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	松坂 英二郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 豊田 善雄（外1名）

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 電極活物質のみかけ密度及び電極活物質と集電体の重量比を最適化することにより、非水二次電池の高容量化を達成する。

【構成】 基本構成要素として正極、負極、電解液からなる非水二次電池において、該正極活物質がLi、Coを主成分とする複合金属酸化物であり、該負極活物質が炭素質材料であり、かつ、以下の（1）～（4）の条件を満たすことを特徴とする非水二次電池。

- （1）正極活物質層のみかけ密度が2.85～3.20 g/cm³ の範囲にあること。
- （2）正極活物質と金属正極集電体との重量比が4～25であること。
- （3）負極活物質層のみかけ密度が0.95～1.18 g/cm³ であること。
- （4）負極活物質と金属負極集電体との重量比が1.0～7.0であること。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基本構成要素として正極、負極、電解液からなる非水二次電池において、該正極活物質がLi, Coを主成分とする複合金属酸化物であり、該負極活物質が炭素質材料であり、かつ、以下の(1)～(4)の条件を満たすことを特徴とする非水二次電池。

(1) 正極活物質層のみかけ密度が2.85～3.20 g/cm³ の範囲にあること。

(2) 正極活物質と金属正極集電体との重量比が4～25であること。

(3) 負極活物質層のみかけ密度が0.95～1.18 g/cm³ であること。

(4) 負極活物質と金属負極集電体との重量比が1.0～7.0であること。

【請求項2】 正極活物質と負極活物質との重量比が1.75～2.05であり、かつ集電体を含めた正極と負極との膜厚比が0.6～0.9であることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、従来の酸-鉛電池、ニッケル/カドミウム電池に変わる小型、軽量二次電池として、種々の非水系二次電池が提案されている。中でも、例えば特開昭62-90,863号公報、特開昭63-121,260号公報、特開平3-49,155号公報等において開示されている正極にLi, Coを主成分とする複合金属酸化物を用い、負極に炭素質材料を用いる新しい二次電池系が注目されている。従来かかる非水系二次電池として提案されているのは負極活物質として、金属Li、もしくはLi合金を用いるものであった。かかる金属Li等を負極に用いた二次電池は、小型、軽量という観点からは満足されるものの、デンドライト析出に基づく、サイクル性、保存特性等の性能上の問題、又、同じくデンドライト析出によるセパレーターの突き破りから内部短絡を引き起こすという寿命の問題、更には金属Liの活性な化学反応性に基づく安全上の問題、等実用化への大きな障害を有していた。これに対し、前記の負極活物質に炭素質材料を用いる新しい電池系は、このようなデンドライト析出を起こすことなく、優れたサイクル性、保存特性を有すると共に、金属Liのような活性な化学反応性を有していないことから、安全性が非常に優れているという特徴を有しているものである。

【0003】 特に、正極活物質としてLi, Coを主成分とする複合金属酸化物と組合せた場合、高電圧、高容量の電池ができるものとして期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、Li, Co

2

を主成分とする複合金属酸化物を正極活物質として用い、炭素質材料を負極活物質として用いる電池系は前記の如く高容量というポテンシャルを有しているものの実際に実用的な電池として高容量を実現する為には、正、負両電極のみかけ密度、正、負両活物質と金属集電体との重量比率により、実際の電池としての重量当たり、体積当たりの電池容量は大きく左右される。

【0005】 従って、これらを最適化しなければ実用的な観点からの高容量電池は実現できなかった。

10 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者等は、かかる観点から、正、負両電極のみかけ密度、金属集電体との重量比率について詳細に検討した結果、ある特定領域範囲において電池性能のバランスを保ちながら高容量化を実現できることを見出した。

【0007】 本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであり、基本構成要素として正極、負極、電解液からなる非水二次電池において、該正極活物質がLi, Coを主成分とする複合金属酸化物であり、該負極活物質が炭素質材料であり、かつ、以下の(1)～(4)の条件を満たすことを特徴とするものである。

20

(1) 正極活物質層のみかけ密度が2.85～3.20 g/cm³ の範囲にあること。

(2) 正極活物質と金属正極集電体との重量比が4～25であること。

(3) 負極活物質層のみかけ密度が0.95～1.18 g/cm³ であること。

(4) 負極活物質と金属負極集電体との重量比が1.0～7.0であること。

30

【0008】 本発明でいうLi, Coを主成分とする複合金属酸化物とは、層状構造を有し電気化学的にLiイオンがインターカレート、ディインターカレートし得る化合物であり、少なくともCoを金属成分の中で50重量%以上含むものである。特に限定されないが、かかる複合金属酸化物の一例を示せば、例えば特開昭55-136,131号公報で開示されるLiCoO₂、特開昭62-90,863号公報で開示されている一般式Li_xCo_yN_zO₂ (但し、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わし、x, y, zは各々0.05 ≤ x ≤ 1.10, 0.85 ≤ y ≤ 1.00, 0.001 ≤ z ≤ 0.10の数を表わす。)、又、特開平3-49,155号公報で開示されるLi_xNi_yCo_(1-y)O₂ (但し、0 < x ≤ 1, 0 ≤ y < 0.50)等が挙げられる。

40

【0009】 かかる化合物を得るには、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のLi化合物と酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト等のコバルト化合物と、更に要すれば、他金属化合物との焼成反応により容易に得られるものである。

【0010】これらの複合酸化物は何れも正極活物質として、高電圧、高容量という他の活物質には見られない優れた特性を有している。特に前記一般式 $Li_xCo_yN_zO_2$ (但し、NはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わし、 x, y, z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10, 0.85 \leq y \leq 1.00, 0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。) は特にサイクル性等の特性に優れており本発明で好ましく用いられる複合酸化物である。

【0011】又、本発明でいう炭素質材料とは、特に限定されるものではないが、その一例を示せば特開昭58-35, 881号公報に記載の高表面積炭素材料、又特開昭58-209, 864号公報に記載のフェノール系樹脂等の焼成炭化物、又特開昭61-111, 907号公報に記載の縮合多環炭化水素系化合物の焼成炭化物等が挙げられる。中でも特開昭62-90, 863号公報で開示されるBET法比表面積 A (m^2/g) が $0.1 < A < 100$ の範囲でX線回折における結晶厚み L_c (\AA) と真密度 ρ (g/cm^3) の値が下記条件 $1.70 < \rho < 2.18$ かつ $10 < L_c < 120$ $\rho - 189$ を満たす範囲にある炭素質材料は高容量かつ優れたサイクル特性を有しており、本発明において特に好ましく用いられる。

【0012】これらの活物質を用い、実際の正電極、負電極を得るには金属集電体上にバインダーを用いて結着させる必要がある。その結着方法は種々の方法が採用されるが本発明の場合塗工法によるのが最も好ましい。

【0013】この電極において、みかけ密度は電池容量、特に容積当たりの電池容量に大きく影響する。

【0014】即ち、正電極の場合、活物質層のみかけ密度は $2.85 \sim 3.20 g/cm^3$ の範囲でなければならない。好ましくは $2.90 \sim 3.15 g/cm^3$ 、更に好ましくは $2.95 \sim 3.10 g/cm^3$ の範囲である。

【0015】 $2.85 g/cm^3$ 未満の場合は、体積当たりの電池容量が低下し好ましくない。又、 $3.20 g/cm^3$ を越す場合は出力特性が著しく低下し好ましくない。

【0016】負電極の場合は、活物質層のみかけ密度は $0.95 \sim 1.18 g/cm^3$ の範囲でなければならない。この範囲を外れる場合には、正電極の場合と同じ理由により用いられない。正、負両電極共にみかけ密度をこの範囲にする為には、上記塗工後の電極を圧延することにより達成される。その圧延方法は特に限定されないが、生産性を考えた場合カレンダーロール等のロール圧延法が好ましい圧延方法として挙げられる。

【0017】次に、正、負両電極共に活物質重量と金属集電体との重量比、活物質重量/金属集電体重量も電池容量、特に重量当たりの電池容量に大きく影響する。

【0018】即ち、正電極の場合この重量比は $4 \sim 25$

の範囲でなければならない。好ましくは $5 \sim 20$ である。

【0019】4未満の場合、即ち金属集電体の相対重量が大きくなった場合には重量当たりの電池容量が低下し好ましくない。逆に、20を越す場合には電池容量的には増大する方向ではあるが、金属集電体の抵抗値が上がり、内部抵抗上昇、出力特性低下等の影響が現われ用いられない。かかる正極活物質と金属集電体との重量比を本発明の範囲にする為には金属集電体の形状、材質の選択が重要である。

【0020】形状としては、箔状が最も好ましく、材質としてはAl, Tiが好ましく、特にコストの点からAlが好ましい。

【0021】負電極の場合には重量比は $1.0 \sim 7.0$ の範囲でなければならない。この範囲を外れる場合には正電極の場合と同じ理由により用いられない。

【0022】負電極の場合も形状としては箔状が最も好ましく材質としてはCu, Niが好ましい。

【0023】又、特に限定するものではないが正極活物質と負極活物質との重量比、正極活物質重量/負極活物質重量は $1.75 \sim 2.05$ が好ましい。 1.75 未満の場合は容量が低下し、好ましくなく、 2.05 を越す場合にはサイクル特性等が低下し好ましくない。又、これも特に限定するものではないが、集電体を含めた正極と負極の膜厚比、正極膜厚/負極膜厚は $0.6 \sim 0.9$ が好ましい。 0.6 未満の場合は容量が低下し好ましくなく、 0.9 を越す場合にはサイクル特性が低下し好ましくない。

【0024】本発明の非水系二次電池を組立てる場合の基本構成要素として、前記本発明の活物質を用いた電極、更にはセパレーター、非水電解液が挙げられる。セパレーターとしては特に限定されないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、薄膜、大面積電極を用いる場合には、例えば特開昭58-59072号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、膜抵抗の面で好ましい。

【0025】非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, CF_3SO_3Li , $LiPF_6$, LiI , $LiAlCl_4$, $NaClO_4$, $NaBF_4$, NaI , $(n-Bu)_4N^+ClO_4^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, KPF_6 等が挙げられる。又、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に

5

好ましくは環状カーボネート類である。

【0026】これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

*

$$\text{みかけ密度} = \frac{\text{活物質層重量 (g)}}{\text{活物質層厚み (μ) × 10 × 10}} × 10^4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

実施例1

Li_{1.03}Co_{0.92}Sn_{0.02}O₂ の組成を有するLi, Co複合酸化物100重量部とグラファイト2.5重量部、アセチレンブラック2.5重量部を混合した後、フッ素ゴム2重量部を酢酸エチル/エチルセロソルブの1:1(重量比)混合溶剤60重量部に溶解させた液を混合スラリー状塗工液を得た。

【0031】ドクターブレードコーターヘッドを有する塗工機を用い巾600mm厚さ15μのAl箔の両面に上記塗工液を塗布した。両面塗工後の塗工厚は290μであった。

【0032】ニードルコークス粉碎品100重量部とフッ素ゴム5重量部を酢酸エチル/エチルセロソルブの1:1(重量比)混合溶剤90重量部に溶解させた液を混合スラリー状塗工液を得た。

【0033】ドクターブレードコーターヘッドを有する塗工機を用い巾600mm厚さ10μのCu箔の両面に上記塗工液を塗布した。両面塗工後の塗工厚は350μであった。

【0034】前記2種類の塗工品をカレンダーロールにてプレス後、両者共にスリッターを用い41mm巾にス

6

*【0027】更に要すれば、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。又、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0029】みかけ密度の測定法10cm×10cmの試験片を切り出し、下式により計算する。

【0030】

【数1】

リットした。Li_{1.03}Co_{0.92}Sn_{0.02}O₂ 塗工品を正極とし、ニードルコークス塗工品を負極とし、セパレーターとしてポリエチレン製微多孔膜(ハイポア4030 U旭化成社製)を用い、捲回機により外径14.9mmのコイル状に捲回した。この捲回コイルを外径16mmの電池缶に入れた後、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/γ-ブチロラクトンの1:1:2(重量比)の混合溶剤にLiBF₄を1M濃度に溶かしたものを電解液として含浸した後封口し、図1に示す高さ50mmのAサイズの電池缶を試作した。ここで用いた電極のプレス後の性状は表1に示す通りであった。

【0035】この電池の性能評価を併せて表1に示す。

【0036】実施例2~4, 比較例1~5

実施例1において、正、負両電極の塗工量、プレス条件を変えた以外は全く同じ操作を行った。

【0037】この時の各々の正、負電極のプレス後の性状は表1に示す通りであった。

【0038】この電池の性能評価結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

	みかけ密度 (g/cm ³)		活物質/ 集電体		正極活物質 負極活物質	正極と 負極の 膜厚比	重量当たり の電池容量	体積当 たりの電池 容量
	正極	負極	正極	負極				
実施例1	2.95	1.10	14.1	3.3	1.95	0.72	105Wh/Kg	230Wh/l
実施例2	3.18	1.17	14.1	3.3	1.95	0.73	106Wh/Kg	253Wh/l
実施例3	2.86	1.17	14.1	1.5	2.03	0.80	90Wh/Kg	205Wh/l
実施例4	3.18	0.98	7.0	3.3	1.85	0.69	95Wh/Kg	210Wh/l
比較例1	3.25	1.19	14.1	3.3	1.95	0.69	55Wh/Kg (110Wh/Kg)	120Wh/l (270Wh/l)
比較例2	2.80	0.90	14.1	3.3	1.95	0.59	70Wh/Kg	140Wh/l
比較例3	2.95	1.10	14.1	0.9	2.13	0.58	45Wh/Kg	130Wh/l
比較例4	2.95	1.10	26.0	3.3	1.88	0.85	78Wh/Kg	155Wh/l
比較例5	3.25	1.17	14.1	3.3	1.95	0.70	56Wh/Kg (101Wh/Kg)	118Wh/l (251Wh/l)

電池容量は0.5C放電時の値
()内は0.1C放電時の値

【0040】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、Li, Co複合酸化物を正極活物質とし、炭素質材料を負極活物質に用いる二次電池において、みかけ密度、活物質と集電体との重量比率を最適化することにより電池容量を上げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の半裁断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 セパレーター
- 3 負極
- 4 絶縁板
- 5 負極リード
- 6 正極リード
- 7 ガスケット

【図1】

